



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 17 776 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 198 17 776.3
⑳ Anmeldetag: 21. 4. 98
㉑ Offenlegungstag: 28. 10. 99

⑤ Int. Cl.⁶
C 08 G 77/46
C 08 G 77/388
D 06 M 15/847
C 09 D 7/12
B 01 F 17/54
C 14 C 9/02
// C08G 77/20

DE 198 17 776 A 1

⑦ Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑧ Erfinder:
Schröck, Robert, Dipl.-Chem. Dr., 84503 Altötting,
DE; Dauth, Jochen, Dipl.-Chem. Dr., 84489
Burghausen, DE; Deubzer, Bernward, Dipl.-Chem.
Dr., 84489 Burghausen, DE

⑥ Entgegenhaltungen:
EP 4 92 657 A1
EP 3 30 617 A1
EP 2 50 248 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

④ Aminofunktionelle Polydialkylsiloxan-Polyether Blockcopolymere

⑤ Die Blockcopolymere weisen die allgemeine Formel I
D-B-(A-B)_n-D
auf, wobei B Polydialkylsiloxaneinheiten und A Polyether-
einheiten bezeichnen und D, B, A und n die in Anspruch 1
aufgeführten Bedeutungen aufweisen.
Die Blockcopolymere können zur Behandlung von texti-
len Flächengebilden, Textilfasern und Leder, als Additive
in Beschichtungen und Lacken, als Zusätze in kosmeti-
schen Formulierungen und als oberflächenaktive Mittel
verwendet werden.

DE 198 17 776 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft lineare aminofunktionelle Polydialkylsiloxan-Polyether Blockcopolymeren, deren Herstellung und Verwendung.

- 5 Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Polydialkylsiloxan-Polyether Blockcopolymeren, insbesondere deren Oberflächenaktivität werden für verschiedene Anwendungen genutzt.

Die Polydialkylsiloxaneinheiten bilden in den Blockcopolymeren die hydrophoben, die Polyethergruppen die hydrophilen Domänen.

- 10 Für sehr viele Anwendungen von Polysiloxanen auf Substraten wie z. B. Textilien, Polymeren oder organischen Materialien, wie Haaren ist deren Substantivität von großer Bedeutung. Aminofunktionen an Polysiloxanen, insbesondere in protonierter Form sind entscheidend um eine Substantivität bzw. eine Ausrichtung der Polydialkylsiloxan-Ketten auf der Oberfläche zu gewährleisten.

Ein zusätzlicher Vorteil der Aminofunktionen, gerade in der protonierten Form ist deren Polarität, der die Verträglichkeit von Polysiloxanen mit hydrophilen Medien erhöht.

- 15 Es wäre wünschenswert, lineare Blockcopolymeren aus Polydialkylsiloxan- und Polyethereinheiten durch den Einbau von Aminofunktionen im Rückgrat, die protoniert bzw. quaternisiert werden können zu funktionalisieren, um deren Substantivität zu verbessern und deren Polarität gezielt erhöhen zu können.

- Die Darstellung von linearen, endständig aminofunktionellen Blockcopolymeren durch Reaktion von endständig aminofunktionellen Polydialkylsiloxanen mit Diisocyanat funktionellen Polyethern bzw. Verbindungen ist aus EP-A-492657 bzw. EP-A-250248 bekannt.

- 20 Blockcopolymeren, die Aminofunktionen, insbesondere sekundäre, im Rückgrat der Verbindung enthalten, können in einem Schritt durch diese Umsetzung aufgrund der vorhandenen Gefahr des Auftretens von Vernetzungen nur sehr schwer hergestellt werden. Die Aminofunktionen, welche an der Polysiloxaneinheit der Ausgangsverbindung vorhanden sind, werden durch die Reaktion mit der Isocyanat-Gruppe im Endprodukt zu Amid-Stickstoffatomen, die einer Protonierung nicht mehr zugänglich sind.

In A. Ohgaki et al., Progress in Organic Coatings 29, 1996, 167-173 ist eine mehrstufige Synthese zur Darstellung von linearen aminofunktionellen Polydimethylsiloxan- Polyether Blockcopolymeren beschrieben, bei denen Aminofunktionen im Polymerückgrat vorhanden sind.

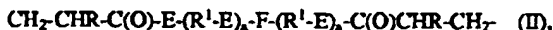
- 30 Aufgabe der Erfindung war es, neue Aminofunktionen im Polymerückgrat aufweisende Polydimethylsiloxan- und Polyethereinheiten enthaltende Blockcopolymeren in einem einfachen Verfahren, zugänglich zu machen.

Gegenstand der Erfindung sind Blockcopolymeren der allgemeinen Formel I



- 35 wobei,

A eine zweiwertige Einheit der allgemeinen Formel II



- 40 F eine zweiwertige Einheit der allgemeinen Formel III



a den Wert 0 oder 1,

- 45 b, c, und d jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 200, wobei die Summe aus b + c + d mindestens 3 ist,

R ein Wasserstoffatom oder Methylrest,

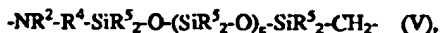
E eine zweiwertige Gruppe -O- oder -NR²-,

- 50 R¹ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen oder substituiert sein kann, oder Einheiten -C(O)-, -C(O)O-, -C(O)NR³-, -NR³-, -O-, -S-, =N enthalten kann,

R² und R³ ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen oder substituiert sein kann oder Einheiten -C(O)-, -C(O)O-, -C(O)NR³-, -NR³-, -O-, -S-, =N enthalten kann, oder durch Gruppen -NR²-, -OH substituiert sein kann,

B eine zweiwertige Einheit der allgemeinen Formel IV oder V

- 55 -NR²-R⁴-SiR⁵₂-O-(SiR⁵₂-O)_c-SiR⁵₂-R⁴-NR²- (IV),



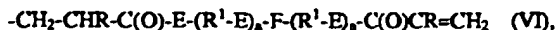
- 60 R⁴ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen oder substituiert sein kann, oder Einheiten -C(O)-, -C(O)O-, -C(O)NR³-, -NR³-, -O-, -S-, enthalten kann,

R⁵ ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Alkylrest mit 1 bis 200 Kohlenstoffatomen, der substituiert sein kann durch Halogenatome, Carboxy-, Epoxy-, Hydroxy- oder Polyethergruppen und gegebenenfalls durch Einheiten -C(O)-, -C(O)O-, -C(O)NR³-, -NR³-, -O-, -S-, unterbrochen sein kann,

- 65 c eine ganze Zahl von 0 bis 5000,

n eine ganze Zahl von mindestens 1,

D ein Wasserstoffatom oder eine einwertige Einheit der allgemeinen Formel VI oder VII



G einen Rest der einwertigen Einheit $-\text{N}(\text{R}^2)_2$ oder einen einwertigen über ein Stickstoffatom gebundenen cyclischen Rest $-\text{N}\bigcirc$, dessen Ring aus 4 bis 10 Atomen aufgebaut ist, die ausgewählt werden aus C, N, O, P, S, bedeuten, mit der Maßgabe, daß wenn B einen Rest der allgemeinen Formel (V) darstellt, dieser nur als jeweils letzte Einheit B des Blockcopolymers der allgemeinen Formel I auftritt und D in Kombination mit einem Rest B der allgemeinen Formel (V) ein Wasserstoffatom bedeutet.

Die Blockcopolymere besitzen vorzugsweise ein durchschnittliches Molekulargewicht von mindestens 500 g/mol, besonders bevorzugt mindestens 1000 g/mol und vorzugsweise höchstens 1 000 000 g/mol, besonders bevorzugt höchstens 300 000 g/mol.

Die Blockcopolymere besitzen vorzugsweise eine Viskosität von mindestens 10 mm²/s, insbesondere mindestens 15 mm²/s, und vorzugsweise höchstens 1 000 000 mm²/s, besonders bevorzugt höchstens 100 000 mm²/s bei 25°C.

Die Blockcopolymere weisen vorzugsweise eine Aminzahl von mindestens 0,003, insbesondere mindestens 0,01, und vorzugsweise höchstens 9, besonders bevorzugt höchstens 6 auf. Die Aminzahl bezeichnet die Anzahl der ml 1-n-HCl, die zum Neutralisieren von 1 g Blockcopolymer erforderlich sind.

Vorzugsweise besitzt a den Wert 0.

Vorzugsweise beträgt die Summe aus b + c + d mindestens 3.

Vorzugsweise beträgt die Summe aus b + c + d höchstens 40 insbesondere höchstens 20.

Vorzugsweise ist R ein Wasserstoffatom.

Vorzugsweise ist B ein Rest der allgemeinen Formel IV.

Vorzugsweise ist E eine zweiwertige Gruppe $-\text{O}-$.

Vorzugsweise ist R¹ ein zweiwertiger, nicht unterbrochener Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Beispiele für R¹ sind lineare oder verzweigte Alkylreste wie der Ethylen-, Propylen-, Butylenrest oder Arylenreste wie der Phenylrest.

Vorzugsweise sind R² und R³ ein Wasserstoffatom, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und die Reste $-\text{C}(\text{O})\text{H}$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-\text{CH}_3$ und $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Besonders bevorzugt sind Wasserstoffatom, Methyl-, Ethyl-, Cyclohexyl- und der Acetylrest.

Vorzugsweise ist R⁴ ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch Atome N und O unterbrochen sein kann. Besonders bevorzugt sind Reste der Formeln, $-(\text{CH}_2)_n-$, $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-$, wobei $-(\text{CH}_2)_n-$ und $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-$ insbesondere bevorzugt sind.

Beispiele für R⁵ sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, oder der Methoxy- oder Ethoxyrest.

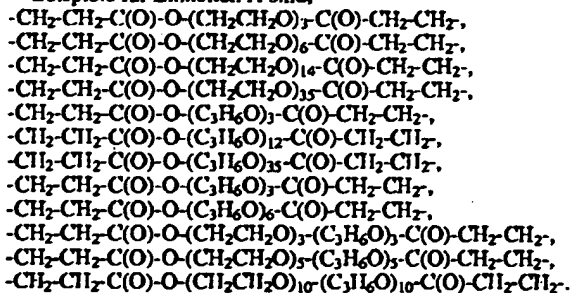
Vorzugsweise ist R⁵ ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist der Methylrest.

Beispiele für substituierte Reste R⁵ sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2'-Hexafluorpropylrest, der Heptafluorpropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest, oder Alkylreste, substituiert mit Carboxy-, Epoxy-, Hydroxy- oder Polyethergruppen.

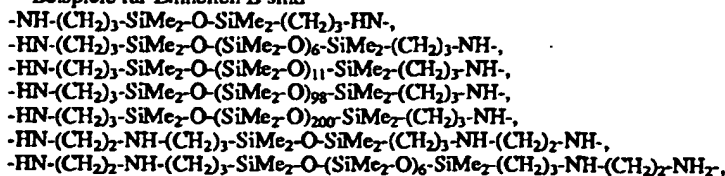
e beträgt vorzugsweise mindestens 5. Vorzugsweise beträgt e höchstens 1000, besonders bevorzugt höchstens 500.

n ist vorzugsweise mindestens 2. Vorzugsweise beträgt n höchstens 1000, insbesondere höchstens 100.

Beispiele für Einheiten A sind:

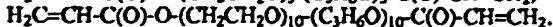
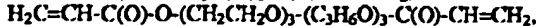
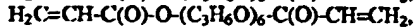
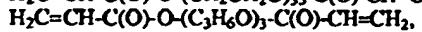
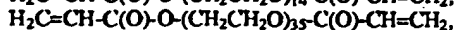
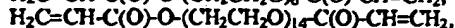


Beispiele für Einheiten B sind



- HN-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₁₁-SiMe₂-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH-,
 -HN-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₅₅-SiMe₂-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH-,
 -HN-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₁₁-SiMe₂-CH₂-,
 -HN-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₉₈-SiMe₂-CH₂-.
 5 Beispiele für Reste D sind Wasserstoffatom,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(CH₂CH₂O)₃-C(O)-CH₂=CH₂,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(CH₂CH₂O)₆-C(O)-CH₂=CH₂,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(CH₂CH₂O)₁₄-C(O)-CH₂=CH₂,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(CH₂CH₂O)₃₅-C(O)-CH₂=CH₂,
 10 -Cl₂-Cl₂-C(O)-O-(C₃H₆O)₃-C(O)-Cl₂=Cl₂,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(C₃H₆O)₁₂-C(O)-CH₂=CH₂,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(C₃H₆O)₃₅-C(O)-CH₂=CH₂,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(C₃H₆O)₃-C(O)-CH₂=CH₂,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(C₃H₆O)₆-C(O)-CH₂=CH₂,
 15 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(CH₂CH₂O)₃-(C₃H₆O)₃-C(O)-CH₂=CH₂,
 -Cl₂-Cl₂-C(O)-O-(Cl₂CH₂O)₅-(C₃H₆O)₅-C(O)-Cl₂=Cl₂,
 -Cl₂-Cl₂-C(O)-O-(Cl₂CH₂O)₁₀-(C₃H₆O)₁₀-C(O)-Cl₂=Cl₂,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(CH₂CH₂O)₃-C(O)-CH₂-CH₂-G,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(CH₂CH₂O)₆-C(O)-CH₂-CH₂-G,
 20 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(CH₂CH₂O)₁₄-C(O)-CH₂-CH₂-G,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(CH₂CH₂O)₃₅-C(O)-CH₂-CH₂-G,
 -Cl₂-Cl₂-C(O)-O-(C₃H₆O)₃-C(O)-Cl₂-CH₂-G,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(C₃H₆O)₁₂-C(O)-CH₂-CH₂-G,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(C₃H₆O)₃₅-C(O)-CH₂-CH₂-G,
 25 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(C₃H₆O)₃-C(O)-CH₂-CH₂-G,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(C₃H₆O)₆-C(O)-CH₂-CH₂-G,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(CH₂CH₂O)₃-(C₃H₆O)₃-C(O)-CH₂-CH₂-G,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(CH₂CH₂O)₅-(C₃H₆O)₅-C(O)-CH₂-CH₂-G,
 -CH₂-CH₂-C(O)-O-(CH₂CH₂O)₁₀-(C₃H₆O)₁₀-C(O)-CH₂-CH₂-G,
 30 Beispiele für Einheiten F sind,
 -(CH₂CH₂O)₃-, -(CH₂CH₂O)₆-, -(CH₂CH₂O)₁₄-, -(CH₂CH₂O)₃₅-, -(C₃H₆O)₃-, -(C₃H₆O)₁₂-, -(C₃H₆O)₃₅-, -(C₃H₆O)₆-,
 -(Cl₂CH₂O)₃-(C₃H₆O)₃-, -(Cl₂CH₂O)₅-(C₃H₆O)₅-, -(Cl₂CH₂O)₁₀-(C₃H₆O)₁₀-,
 bevorzugt als Einheiten F sind,
 -(CH₂CH₂O)₃-, -(CH₂CH₂O)₆-, -(CH₂CH₂O)₁₄-, -(C₃H₆O)₃-, -(C₃H₆O)₁₂-, -(C₃H₆O)₃₅-, -(C₃H₆O)₆-.
 35 Beispiele für Reste G sind
 -NH-CH₃, -NH-CH₂-CH₃, -NH-C(CH₃)₃, -N(CH₃)₂, -N(CH₂-CH₃)₂, -NC₃H₁₀, -NC₄H₈O (Morpholin), -N(CH₂-CH₂OH)₂.
 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren der vorstehenden allgemeinen Formel I, bei dem Organosiliciumverbindungen oder Mischungen davon, die ausgewählt werden aus Verbindungen der allgemeinen Formeln VIII und IX,
 40 H-NR²-R⁴-SiR⁵₂-O-(SiR⁵₂-O)_e-SiR⁵₂-R⁴-NR²-H (VIII),
 H-NR²-R⁴-SiR⁵₂-O-(SiR⁵₂-O)_e-SiR⁵₂-CH₃ (IX),
 45 mit Polyethern der allgemeinen Formel X
 CH₂=CHR-C(O)-E-(R¹-E)_a-F-(R¹-E)_a-C(O)CHR=CH₂ (X),
 50 umgesetzt werden, wobei R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, E, F, a und e die vorstehend dafür angegebenen Bedeutungen aufweisen.
 Das Verfahren kann in Substanz, Lösung oder Emulsion durchgeführt werden.
 Die eingesetzten Organosiliciumverbindungen sind bekannt und käuflich erhältlich. Beispiele für erfindungsgemäß eingesetzte Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formel VIII sind
 H₂N-(CH₂)₃-SiMe₂-O-SiMe₂-(CH₂)₃-NH₂,
 55 H₂N-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₆-SiMe₂-(CH₂)₃-NH₂,
 H₂N-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₁₁-SiMe₂-(CH₂)₃-NH₂,
 H₂N-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₉₈-SiMe₂-(CH₂)₃-NH₂,
 H₂N-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₂₀₀-SiMe₂-(CH₂)₃-NH₂,
 H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-SiMe₂-O-SiMe₂-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂,
 60 H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₆-SiMe₂-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂,
 H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₁₁-SiMe₂-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂,
 H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₅₅-SiMe₂-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂,
 Beispiele für erfindungsgemäß eingesetzte Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formel IX sind
 H₂N-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₁₁-SiMe₂-CH₃,
 65 H₂N-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₉₈-SiMe₂-CH₃,
 H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₆-SiMe₂-CH₃,
 H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-SiMe₂-O-(SiMe₂-O)₁₁-SiMe₂-CH₃,
 wobei Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formel VIII bevorzugt sind.

Beispiele für eingesetzte, ebenfalls käuflich erhältliche Polyether der allgemeinen Formel X sind (z. B. Fa. Cray Valley, Siber Hegner AG)



Bei dem Verfahren werden pro Mol Organosiliciumverbindung der allgemeinen Formeln VIII und IX vorzugsweise mindestens 0,001 mol, insbesondere mindestens 0,1 mol, besonders bevorzugt mindestens 0,5 und vorzugsweise höchstens 1,5 mol Polyether der allgemeinen Formel X eingesetzt.

Werden bei dem Verfahren 1–1,5 mol Polyetherverbindung der allgemeinen Formel X pro Mol Organosiliciumverbindung der allgemeinen Formeln VIII und IX eingesetzt, so verbleiben überschüssige Acrylatreste in den Produkten der allgemeinen Formel I, die radikalisch vernetzt werden können. Diese Produkte können gegen radikalische Vernetzung an Tageslicht durch die üblichen Radikalinhibitoren wie beispielsweise Hydrochinonmonomethylether oder Phenothiazin über mehrere Monate lagerstabil gemacht werden.

Eine Stabilisierung gegen eine mögliche Nachvernetzung durch im Produkt verbleibende sekundäre Amingruppen mit den Acrylatendgruppen kann durch Amidierung dieser sekundären Amingruppen mit organischen Säureanhydriden oder Säurechloriden erfolgen. Ebenfalls kann nach der eigentlichen Reaktion zur Absättigung der Amingruppen eine Michaelreaktion ähnliche Umsetzung mit monomeren Acrylsäureesterverbindungen eingesetzt werden.

Verbleibende primäre oder sekundäre Amine in den Blockcopolymeren der allgemeinen Formel I können neben der Amidierung und Umsetzung mit monomeren Acrylsäureesterverbindungen protoniert oder quaternisiert werden; dies gilt auch für tertiäre Amingruppen.

Bei dem Verfahren zur Herstellung der Blockcopolymeren der allgemeinen Formel I können aus der Literatur bekannte Verbindungen, die Michaelreaktion ähnliche Umsetzungen katalysieren eingesetzt werden. Beispiele sind Eisessig, Zinn(IV)chlorid, Natriummethylat und Alkaliamide.

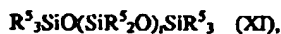
Bei dem Verfahren können organische Lösungsmittel und Wasser oder Mischungen aus beiden mitverwendet werden. Beispiele für organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, THF, N-Butylacetat, Isopropanol, Butanol und Dimethoxyethen. Wird das erfindungsgemäße Verfahren in Emulsion durchgeführt so können entsprechend Emulgatoren bzw. oberflächenaktive Mittel vorhanden sein.

Vorzugsweise wird mitverwendetes organisches Lösungsmittel nach der Reaktion, bzw. nach den Folgereaktionen entfernt.

Um Blockcopolymeren der allgemeinen Formel I mit Einheiten der allgemeinen Formel VII zu erhalten, werden pro mol Verbindungen der allgemeinen Formeln VIII und IX 1 bis 1,5 mol Polyetherverbindungen der allgemeinen Formel X eingesetzt und im Anschluß an die Reaktion primäre oder sekundäre Amine GH zur Absättigung der Acrylatendgruppen zugegeben, wobei G die vorstehenden Bedeutungen aufweist. Beispiele für Amine GH sind n-Butylamin, Diethylamin, Diethanolamin, Piperidin, Morpholin usw.

Die Blockcopolymeren der allgemeinen Formel I können mit Organopolysiloxanen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständigen Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, lineare, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten equilibriert werden.

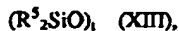
Vorzugsweise werden als lineare, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisende Organopolysiloxane solche der allgemeinen Formel XI



vorzugsweise werden als lineare, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Organopolysiloxane solche der allgemeinen Formel XII



vorzugsweise werden als cyclische Organopolysiloxane solche der allgemeinen Formel XIII



und vorzugsweise werden als Mischpolymerisate solche aus Einheiten der Formeln XIV und XV



eingesetzt, wobei

r und s jeweils den Wert 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500 und, t eine ganze Zahl von 3 bis 12 bedeuten und

R⁵ die oben dafür angegebene Bedeutung hat.

Vorstehend sind A, B, D, E, F, G, a, b, c, d, e, n, r, s, t, R¹, R², R³, R⁴, und R⁵ jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden.

Die Mengenverhältnisse der bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxane der allgemeinen Formeln XI bis XV und der Blockcopolymeren der allgemeinen Formel I werden lediglich durch den gewünschten Anteil an Polyethergruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung erzeugten Blockcopolymeren und durch die gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

Bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung werden saure oder bevorzugt basische Katalysatoren, welche die Equilibrierung fördern, eingesetzt.

Beispiele für basische Katalysatoren sind Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide in methanolischer Lösung, Phosphoniumhydroxide und Silanolate. Bevorzugt sind Ammoniumhydroxide, welche in Mengen von 50 bis 10 000 Gew. ppm, insbesondere 500 bis 2000 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Organosiliciumverbindungen, verwendet werden.

Vor dem Aufarbeiten des bei dem Equilibrieren erhaltenen Gemisches kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

Die Blockcopolymere der allgemeinen Formel I können z. B. als Bestandteile von Emulsionen der Behandlung von textilen Flächengebilden, wie z. B. Geweben, Maschenwaren oder Fliesen, sowie der Textilfaserpräparation und Lederbehandlung dienen. Weiterhin können sie als Additive in Beschichtungen und Lacken und als Zusätze in kosmetischen Formulierungen Einsatz finden. Zusätzlich stellen sie oberflächenaktive Mittel dar und können als Detergentien, Emulgatoren, Entschäumer und Schaumstabilisatoren eingesetzt werden.

Die Blockcopolymere der allgemeinen Formel I zeichnen sich durch Transparenz, geringe Verfärbung, Hydrolysebeständigkeit und Übergangsmetallfreiheit aus. Weiterhin zeichnen sie sich durch ihre Hydrophilie aus. Werden die entsprechenden Blockcopolymere auf Textilien aller Art appliziert, so führen sie zu einer hydrophilen Ausrüstung mit einem gegebenenfalls erwünschten Weichgriff.

Zusätze der Blockcopolymere zu z. B. strahlungshärtenden Lacken führen zur Verringerung der Oberflächenrauigkeit und somit zu einer Verringerung des Gleitwiderstands des Lacks.

Vorteile des Verfahrens zur Herstellung der Blockcopolymeren der allgemeinen Formel I sind die geringe thermische Belastung der Produkte, sowie der Verzicht auf Übergangsmetall-Katalysatoren bei der Herstellung über die Michael-Addition ähnliche Umsetzung. Weiterhin finden einfache Ausgangsstoffe Verwendung.

Weiterhin besitzt das Verfahren zur Herstellung der Blockcopolymeren den Vorteil, daß nicht nur durch die Wahl der Edukte die Eigenschaften der Blockcopolymere variiert werden kann sondern auch in gewissen Grenzen durch die Stöchiometrie der Edukte bei ansonsten annähernd gleichen Reaktionsparametern, neben der Viskosität auch einfach die Hydrophilie, die Aminzahl und die Art der Endgruppen der Produkte, sowie, das Verhältnis der Siloxan- zu Polyethereinheiten variiert werden kann.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nicht anders angegeben ist, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die nachfolgenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also bei etwa 20°C bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung und Kühlung einstellt, durchgeführt. Alle in den Beispielen angeführten Viskositätsangaben beziehen sich auf eine Temperatur von 25°C.

AZ bedeutet Aminzahl

Beispiel 1

30 g eines endständig aminopropylaminoethyl funktionellen Siliconöls (AZ = 0,79) werden mit 3,25 g eines diacrylat funktionellen Oligopropylenglykols (MW = 823) in 30 g Isopropanol für 3 h bei 60°C gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Vakuum und erhält 33 g eines farblosen und klaren Öls (AZ = 0,71) der Viskosität 1380 mm²/s.

Beispiel 2

30 g eines endständig aminopropyl funktionellen Siliconöls (AZ = 1,26) werden mit 10,4 g eines diacrylat funktionellen Oligopropylenglykols (MW = 823) in 30 g Isopropanol für 3 h bei 60°C gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Vakuum und erhält 39 g eines farblosen und klaren Öls (AZ = 0,92) der Viskosität 138 mm²/s.

Beispiel 3

30 g eines endständig aminopropyl funktionellen Siliconöls (AZ = 0,40) werden mit 4,25 g eines diacrylat funktionellen Oligoethylenglykols (MW = 708) in 30 g Isopropanol für 3 h bei 60°C gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Vakuum und erhält 33 g eines farblosen und klaren Öls (AZ = 0,35) der Viskosität 84 000 mm²/s.

Beispiel 4

40 g eines endständig aminopropylaminoethyl funktionellen Siliconöls (AZ = 0,79) werden mit 1,58 g eines diacrylat funktionellen Tripropylenglykols (MW = 300) in 16 g Isopropanol für 3 h bei 70°C gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Vakuum und erhält 41 g eines farblosen und klaren Öls (AZ = 0,75) der Viskosität 660 mm²/s.

DE 198 17 776 A 1

Beispiel 5

50 g eines endständig aminopropyl funktionellen Siliconöls (AZ = 1,79) werden mit 47,5 g eines diacrylat funktionellen Oligoethylenglykols (MW = 708) in 50 g Isopropanol für 3 h bei 70°C gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Vakuum bei 60°C und gibt danach 10,5 g Essigsäureanhydrid zu und rührt für 1 h. Das Produkt wird unter Vakuum bei 60°C (1 h) von den flüchtigen Anteilen befreit und man erhält 100 g eines leicht gelben klaren Öls (AZ < 0,01) mit einer Viskosität von 48 000 mm²/s.

Beispiel 6

50 g eines endständig aminopropyl funktionellen Siliconöls (AZ = 1,79) werden mit 55,3 g eines diacrylat funktionellen Oligopropylenglykols (MW = 823) in 50 g Isopropanol für 2,5 h bei 70°C gerührt. Anschließend gibt man 4,0 g Morpholin zu und rührt für eine weitere Stunde. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum bei 60°C (1 h) entfernt. Man erhält 10,7 g eines leicht gelben klaren Öls (AZ = 1,20) mit einer Viskosität von 1850 mm²/s.

Beispiel 7

50 g eines endständig aminopropyl funktionellen Siliconöls (AZ = 0,31) werden mit 3,0 g eines diacrylat funktionellen Triethylenglykols (MW = 258) in 25 g Isopropanol für 2,5 h bei 60°C gerührt. Anschließend gibt man 0,8 g Morpholin zu und rührt für eine weitere Stunde. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum bei 60°C (1 h) entfernt. Man erhält 53 g eines leicht gelben klaren Öls (AZ = 0,43) mit einer Viskosität von 2400 mm²/s.

Beispiel 8

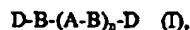
30 g eines endständig aminopropylaminoethyl funktionellen Siliconöls (AZ = 0,79) werden mit 3,25 g eines diacrylat funktionellen Oligopropylenglykols (MW = 823) in 30 g Isopropanol für 2,5 h bei 60°C gerührt. Anschließend gibt man 1 g Acrylsäuredodecylester zu und rührt für eine weitere Stunde. Danach entfernt man das Lösungsmittel am Vakuum und erhält 33 g eines farblosen und klaren Öls (AZ = 0,68) der Viskosität 2180 mm²/s.

Beispiel 9

30 g eines endständig aminopropyl funktionellen Siliconöls (AZ = 1,26) werden mit 8,9 g eines diacrylat funktionellen Oligoethylenglykols (MW = 708) in 30 g Isopropanol für 2,5 h bei 60°C gerührt. Anschließend gibt man 3 g Acrylsäuredodecylester zu und rührt für eine weitere Stunde. Danach entfernt man das Lösungsmittel am Vakuum und erhält 41 g eines farblosen und klaren Öls (AZ = 0,87) der Viskosität 380 mm²/s.

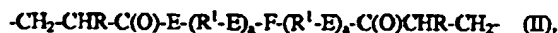
Patentansprüche

1. Blockcopolymere der allgemeinen Formel I



wobei,

A eine zweiwertige Einheit der allgemeinen Formel II



F eine zweiwertige Einheit der allgemeinen Formel III



a den Wert 0 oder 1,

b, c, und d jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 200, wobei die Summe aus b + c + d mindestens 3 ist,

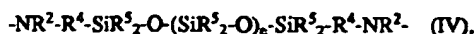
R ein Wasserstoffatom oder Methylrest,

E eine zweiwertige Gruppe -O- oder -NR²-,

R¹ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen oder substituiert sein kann, oder Einheiten -C(O)-, -C(O)O-, -C(O)NR³-, -NR³-, -O-, -S-, =N enthalten kann,

R² und R³ ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen oder substituiert sein kann oder Einheiten -C(O)-, -C(O)O-, -C(O)NR³-, -NR³-, -O-, -S-, =N enthalten kann, oder durch Gruppen -NR²-, -OH substituiert sein kann,

B eine zweiwertige Einheit der allgemeinen Formel IV oder V



DE 198 17 776 A 1

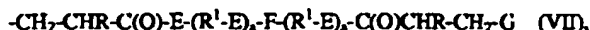
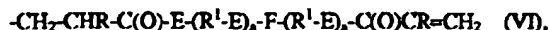
R^4 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls durch Atome N, O, P, B, Si, S unterbrochen oder substituiert sein kann, oder Einheiten $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-C(O)NR^3-$, $-NR^3-$, $-O-$, $-S-$, enthalten kann,

R^5 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Alkylrest mit 1 bis 200 Kohlenstoffatomen, der substituiert sein kann durch Halogenatome, Carboxy-, Epoxy-, Hydroxy- oder Polyethergruppen und gegebenenfalls durch Einheiten $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-C(O)NR^3-$, $-NR^3-$, $-O-$, $-S-$, unterbrochen sein kann,

e eine ganze Zahl von 0 bis 5000,

n eine ganze Zahl von mindestens 1,

D ein Wasserstoffatom oder eine einwertige Einheit der allgemeinen Formel VI oder VII

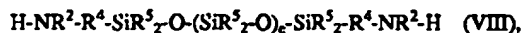


einen Rest der einwertigen Einheit $-N(R^2)_2$ oder einen einwertigen über ein Stickstoffatom gebundenen cyclischen Rest $-N\bigcirc$, dessen Ring aus 4 bis 10 Atomen aufgebaut ist, die ausgewählt werden aus C, N, O, P, S, bedeuten, mit der Maßgabe, daß wenn B einen Rest der allgemeinen Formel (V) darstellt, dieser nur als jeweils letzte Einheit B des Blockcopolymers der allgemeinen Formel I auftritt und D in Kombination mit einem Rest B der allgemeinen Formel (V) ein Wasserstoffatom bedeutet.

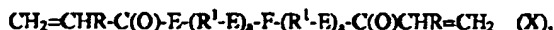
2. Blockcopolymere nach Anspruch 1, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von mindestens 1000 g/mol und höchstens 1 000 000 g/mol besitzen.

3. Blockcopolymere nach Anspruch 1 oder 2, welche eine Aminzahl von mindestens 0,01 und höchstens 6 aufweisen.

4. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, bei dem Organosiliciumverbindungen, die ausgewählt werden aus Verbindungen der allgemeinen Formeln VIII und IX,



mit Polyethern dem allgemeinen Formel X



umgesetzt werden, wobei R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , E, F, a und e die in Anspruch 1 dafür angegebenen Bedeutungen aufweisen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem pro Mol Organosiliciumverbindung der allgemeinen Formeln VIII und IX mindestens 0,1 mol und höchstens 1,5 mol Polyether der allgemeinen Formel X eingesetzt werden.

6. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 mit Einheiten der allgemeinen Formel VII, bei dem pro mol Verbindungen der allgemeinen Formeln VIII und IX 1 bis 1,5 mol Polyetherverbindungen der allgemeinen Formel X eingesetzt werden und im Anschluß an die Reaktion primäre oder sekundäre Amine GH zur Absättigung der Acrylatendgruppen zugegeben werden, wobei G die in Anspruch 1 dafür angegebenen Bedeutungen aufweist.

7. Verwendung der Blockcopolymere der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, zur Behandlung von textilen Flächengebilden, Textilfasern und Leder, als Additive in Beschichtungen und Lacken, als Zusätze in kosmetischen Formulierungen und als oberflächenaktive Mittel.